#### **DEODORIZER**

Patent number: JP8168649 Publication date: 1996-07-02

Inventor: FUJII YASUHIRO; KIMURA KUNIO; ONO YUKIYOSHI;

WAKITA HIDENOBU

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: H05B3/44; B01D53/04; B01D53/34; B01D53/38;

B01D53/74; B01D53/81; B01D53/86; B01J29/035; B01J29/40; H05B3/42; B01D53/04; B01D53/34; B01D53/38; B01D53/74; B01D53/86; B01D53/86; B01D53/34; B01D53/34;

B01D53/86; B01J29/40; H05B3/44

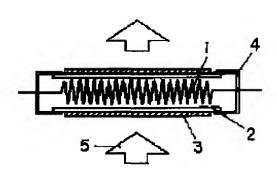
- european:

Application number: JP19940313150 19941216 Priority number(s): JP19940313150 19941216

Report a data error here

#### Abstract of JP8168649

PURPOSE: To adsorb neutral oder in a fine pore of a zeolite to restrain maloder by providing a deodorizing body in which a catalyst layer comprising at least four components, such as alumina, noble metal, pentacyl type zeolite, and silica is formed on a base material and a heating means for intermittently heating the deodorizing body. CONSTITUTION: Alumina having a weight of 16g which supports pt, colloidal silica aqueous solution having a weight of 400g containing 20wt.% of silica, water having a weight of 200g, and pentacyl type zoilite having a weight of 160g are sufficiently mixed by means of a ball mill to prepare a slurry. And the slurry is applied onto a quartz pipe 2 to form a fired catalyst coating 3 thereon and a coiled nichrome wire 1 of 40&Omega is incorporated into the pipe 2 and the each side of the pipe 2 is insulated and held by an insulator 4 to prepare a heating body. By using this, deodorizing performance for neutral oder such as styrene or ethylbenzene generated from plastic materials can be improved.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

### (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

# 特開平8-168649

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.6 識別記号 庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所 B 0 1 D 53/86 ZAB 53/04 ZAB F B 0 1 D 53/36 ZAB H 53/34 ZAB B 審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全8頁) 最終頁に続く

特願平6-313150 (71)出願人 000005821 (21)出願番号

松下電器産業株式会社 平成6年(1994)12月16日 (22)出顧日 大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 藤井 康浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 木村 邦夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 小野 之良

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍜治 明 (外2名)

最終頁に続く

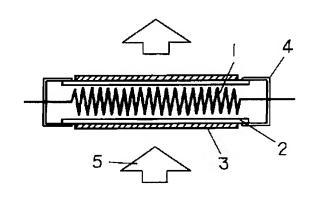
#### (54) 【発明の名称】 脱臭装置

#### (57)【要約】

【目的】 本発明は、暖房・給湯・乾燥・調理・冷蔵・ 空調用機器等において利用される脱臭装置に関するもの で、長期に渡り周囲の臭気物質を除去できる脱臭装置を 提供することを目的としている。

【構成】 脱臭体に臭気成分を含む空気を通じ、かつ脱 臭体を間欠的に加熱することにより脱臭体中に含まれる 吸着剤の吸着能力を再生する脱臭装置において、少なく ともアルミナ、貴金属、ペンタシル型ゼオライト、シリ カの4成分を前記脱臭体に含有させることにより、プラ スチック材などから発生するスチレンやエチルベンゼン などの中性臭気の吸着特性を向上できる。

- 1 ニクロム線
- 2 石英管
- 3 触媒被覆層
- 4 碍子
- 5 空気流



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともアルミナ,貴金属,ペンタシル型ゼオライトおよびシリカを含む触媒層を基材上に形成した脱臭体と、前記脱臭体を間欠的に加熱する加熱手段を有することを特徴とする脱臭装置。

【請求項2】ペンタシル型ゼオライトがH-ZSM-5、Cu-ZSM-5あるいは前記ゼオライト2種の混合体であることを特徴とする請求項1記載の脱臭装置。

【請求項3】H-ZSM-5のSiO2/A12O3モル 比が50~400であることを特徴とする請求項2記載 10 の脱臭装置。

【請求項4】アルミナが貴金属及び酸化銅を担持して用いることを特徴とする請求項1記載の脱臭装置。

【請求項5】加熱手段が基材中に内蔵されるか、あるいは加熱手段として基材自体が電気抵抗体として通電により発熱することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の脱臭装置。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、燃焼、給湯、乾燥、調 20 理、冷蔵、空調用機器等において利用される脱臭装置に 関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、活性炭やゼオライトなどの吸着剤を脱臭器内に配置して、ガス状の悪臭物質を吸着して脱臭する方法がおもに用いられてきた。また、オゾン発生機能を持たせた機器を脱臭装置内に配置して悪臭成分をオゾンガスによって酸化分解する方式や、貴金属などの酸化分解触媒を火炎、発熱体などの熱源近傍に設けることにより触媒を加熱、活性化させ、臭気物質を酸化分解 30 することにより脱臭を行う方式も採用されている。

【0003】さらに近年、無機系吸着剤と貴金属などの酸化分解触媒を有する脱臭体を発熱体などの熱源近傍に設置し、発熱体に通電されていないときには吸着剤により臭気物質を吸着することにより脱臭を行い、発熱体通電時には触媒を加熱、活性化し、脱臭体に接触した臭気物質の酸化分解を行うと同時に、吸着剤に吸着した臭気物質を酸化分解し吸着剤の再生を行う方式も行われている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の無機系 吸着剤と酸化分解触媒からなる脱臭体による脱臭法には 以下に示すような課題があった。

【0005】従来の脱臭法では、人間や動物の生理作用や食品類の分解によって発生する含硫黄有機化合物や含窒素有機化合物の吸着、脱臭には優れているものの、中性臭気(例えばプラスチック材から発生するスチレン、エチルベンゼンなど)の吸着には活性が低いという問題があった。

[0006]

2

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともアルミナ、貴金属、ペンタシル型ゼオライト、シリカの4成分よりなる触媒層を基材上に形成した脱臭体と前記脱臭体を間欠的に加熱する加熱手段を有することを特徴とする脱臭装置である。

【0007】また、本発明はペンタシル型ゼオライトとしてH-ZSM-5,Cu-ZSM-5あるいは前記ゼオライト2種の混合体であることを特徴する脱臭装置である。また、本発明はH-ZSM-5の $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が $50\sim400$ であることを特徴とする脱臭装置である。

[0008]

【作用】脱臭体中の無機系吸着剤としてペンタシル型ゼオライトを脱臭体に添加することにより、中性臭気(スチレン、エチルペンゼン)を、ゼオライトの細孔内で吸着し、異臭を抑制することができる。この作用は他のゼオライト(A、X、Y、モルデナイトなど)よりもペンタシル型ゼオライトにおいて顕著であり、その中でも強い酸性質を有するH-ZSM-5が最も優れた作用を有する。さらに、H-ZSM-5をCuイオン交換することによりさらに吸着力が高くなり、効果的に脱臭できる。なお、H-ZSM-5の $SIO_2/A1_2O_3$ モル比は $50\sim400$ が適当である。

[0009]

【実施例】スチレン、エチルベンゼンなどの中性臭気は、従来のゼオライト(A, X, Y, モルデナイトなど)では効果的に脱臭できないといった問題を有していたが、本発明者らはペンタシル型ゼオライトが、中性臭気の吸着、脱臭に著しく有効であることを見い出した。

【0010】この新しい知見にもとづいて、種々の実験を試み、ペンタシル型ゼオライトの有効性、中でも、H-ZSM-5, Cu-ZSM-5の2種が最も高活性であることを見い出した。さらに、H-ZSM-5のSiO2/Al2O3モル比は50~400が適当である。ペンタシル型ゼオライトは、H-ZSM-5, 各種イオン交換ZSM-5, 各種メタロシリケートなどを用いることができる。

【0011】活性アルミナは、β-, γ-, δ-, θ-, η-, ρ-, χ-アルミナなどの準安定アルミナである。また、ア 40 ルミナ表面に希土類酸化物などの助触媒を担持させることにより、さらに活性を向上させることができる。さらに活性アルミナにパリウムを含有させることによりアルミナの熱安定性を向上することができ望ましい。

【0012】貴金属は、PtまたはPdを用いることが 望ましく、PtとPdの両方を用いた場合さらに望まし い。これは、PtやPdの酸化分解力がRhやIrに比 べて高く、PtとPdの両方を用いることによりさらに 高活性となるためである。また、Ruを用いた場合、高 温での使用によりRuが揮散し有害物質となる。

50 【0013】酸化銅とはその原料として、塩化銅、硝酸

銅、酢酸銅、硫酸銅などを熱分解して用いることができ る。

【0014】シリカとは、二酸化珪素であるが、熱分解 により二酸化珪素となる珪酸を代わりに用いた方が触媒 層のより強い密着性が得られる。

【0015】本発明の脱臭装置の代表的な1実施例を図 1に示す。図1において1は二クロム線、2は石英管、 3は触媒被膜、4は碍子である。

【0016】以下に具体的な実施例を示す。

〈実施例1〉触媒の最適組成を検討するために以下の実 10 験を行った。塩化白金酸水溶液とアルミナをボールミル を用いて十分に混合した後、500℃にて焼成、粉砕 し、Ptを担持したアルミナを調製した。このPtを担 持したアルミナ160gと、シリカを20wt%含むコ ロイダルシリカ水溶液400gと、水200g及びペン タシル型ゼオライト160gとをボールミルを用いて充 分に混合して、スラリーを調製した。さらに、上記のス ラリーの所定量において、貴金属, アルミナ, ペンタシ ル型ゼオライト (H-25M-5), コロイダルシリカ 0.4成分を下記の(表 5)の組み合わせで0.6種類のスラ 0.2リーを調製した。

\*【0017】一方、外径10mm、内径9mm、長さ3 44mmの石英管2の外周面を脱脂洗浄し、この石英管 2の両側33mmを除く中心部の外周面にスラリーをス プレー法で塗装した後、100℃で2時間乾燥し、50 0℃で1時間焼成して、触媒被膜3を有する石英管2を 作製した。被膜重量は1.0gであり、Pt含有量は、 25mgである。

1

【0018】この石英管2に、40Ωのコイル状ニクロ ム線1を内蔵させ、碍子4により石英管2の両側を絶 縁、保持し発熱体を作製した。

【0019】これらの発熱体についてスチレン浄化試験 を行った。スチレン浄化試験は、2501の立方体のフ ッソ樹脂製の容器の中に発熱体を置き、濃度が8ppm になるようにスチレンを容器に注入し90分後のスチレ ン濃度を調べることにより行った。なお、発熱体は加熱 せず、測定はガスクロマトグラフにより行った。

【0020】また、同様の浄化試験を、野菜などの腐敗 臭であるメチルメルカプタンについても行った。2つの 浄化試験の結果を(表1)に示した。

[0021]

【表1】

MARKEN	メチルメルカプタン <b>残存率</b> (%)	スチレン残存率(%)		
資金属+ コロイダルシリカ	6	85		
H-ZSM-5+ コロイダルシリカ	81	23		
アルミナ+ コロイダルシリカ	88	78		
黄金属+ H-ZSM-5+ コロイダルシリカ	7	23		
貴金属+ アルミナ+ コロイダルシリカ	3	87		
貴金属+ アルミナ+ H-ZSM-5+ コロイダルシリカ	0	21		

【0022】 (表5) に示すとおり、上記の浄化試験に おいて触媒の活性化には、少なくとも貴金属、アルミ ナ、ペンタシル型ゼオライト、コロイダルシリカの4成 50 及びエチルベンゼンの吸着特性との関係を調べるため、

分が必要である。

【0023】〈実施例2〉ゼオライトの種類とスチレン

以下の検討を行った。

【0024】実施例1のスラリーにペンタシル型ゼオラ イトとしてNa-ZSM-5を加えてスラリーを調製し た。比較のために、このスラリーのNa-2SM-5の 代わりに、Cu-A, Na-X, Na-Y, Na-モル デナイトの4種類のゼオライトにつき、それぞれ同様に 調製し、同時に発熱体を作製した。

【0025】これらの発熱体についてスチレン及びエチ ルベンゼン浄化試験を行った。スチレン浄化試験は、2\*

\*501の立方体のフッソ樹脂製の容器の中に発熱体を置 き、濃度が8ppmになるようにスチレンを容器に注入 し90分後のスチレン濃度を調べることにより行った。 なお、発熱体は加熱せず、測定はガスクロマトグラフに より行った。エチルベンゼン浄化試験についても同様に 行った。2つの浄化試験の結果を(表2)に示した。

6

[0026]

【表2】

ゼオライト種	スチレン残存率(%)	エチルベンゼン 残存率 (%)
Cu-A	68	75
Na-X	71	82
Na-Y	60	73
Na-モルデナイト	75	82
Na-ZSM-5	24	35

【0027】(表2)に示すとおり、ペンタシル型ゼオ ライトであるNa-2SM-5が他のゼオライト(A, X, Y, モルデナイト) よりもスチレン、エチルベンゼ ンの吸着に優れている。

【0028】〈実施例3〉スチレン、エチルベンゼンの 吸着特性と各種ペンタシル型ゼオライトとの効果を調べ るため、以下の検討を行った。

【0029】実施例1のスラリーにおいてゼオライトと LTH-ZSM-5, Na-ZSM-5, Cu-ZSM% ※−5, シリカライト, Ga-シリケート, Ti-シリケ ートの6種類のペンタシル型ゼオライトを用い、実施例 1と同様に発熱体を作製した。

【0030】次に、実施例1と同様に、これらの発熱体 についてメチルメルカプタン浄化試験を行い、スチレ ン、エチルベンゼンの吸着特性を検討した。結果を(表 30 3) に示した。

[0031]

【表3】

エチルベンゼン スチレン残存率(%) ゼオライト種 残存率 (%) H-ZSM-5 21 32 Na-ZSM-5 24 35 Cu-ZSM-5 30 18 30 39 シリカライト Gaーシリケート 25 35 TIーシリケート 29 36

【0032】 (表 3) に示すとおり、Cu - Z S M -  $\rangle$  、エチルベンゼンの吸着能力に優れている。Z S M -5, H-ZSM-5, Na-ZSM-5の順にスチレ 50 5でH型がNa型よりも高活性であるのはH型ゼオライ

トが有する強い酸性質に起因するものと考えられる。また、Cu-ZSM-5が高活性であるのは、ゼオライトの結晶格子中のCu原子が中性臭気(スチレン、エチルベンゼン)に対して吸着能を有することに起因する。

【0033】 <実施例4>中性臭気 (スチレン、エチルベンゼン) の吸着特性とH-ZSM-5のSiO2/A 12O3比との関係を調べるため、以下の検討を行った。 実施例1のスラリーにおいてSiO2/Al2O3比の異\* \*なる5種類のH-ZSM-5を用い、実施例1と同様に 発熱体を作製した。

8

【0034】次に、実施例1と同様に、これらの発熱体についてスチレン及びエチルベンゼン浄化試験を行った。浄化試験の結果を(表4)に示した。

【0035】 【表4】

SiOz/AlsOs ENH	スチレン残存率(%)	エチルベンゼン 残存率 (%)
42	27	40
48	25	37
50	21	32
52	21	31
100	22	32
350	22	32
380	22	32
390	23	33
400	24	33
410	26	37
420	32	40
450	45	50

【0036】 (表4) に示すとおり、H-ZSM-50 中性臭気 (スチレン、エチルベンゼン) の吸着に関しては、 $SiO_2/Al_2O_3$  モル比の値が $50\sim400$ が適当である。

【0037】〈実施例5〉実施例1のスラリーの調製法による発熱体をAとし、実施例1のスラリーの調製法において貴金属をアルミナに担持せず、混合時に貴金属溶液を加える方法で調製したスラリーによる発熱体をBとした。また、、実施例1のスラリーの調製法において、貴金属をアルミナに担持する際に同時に硝酸銅を加え貴金属、酸化銅を担持したアルミナを調製した。このように、貴金属+酸化銅/アルミナを含むスラリーによる発

熱体をCとした。さらに実施例1のスラリーの調製法において、混合時に発熱体Cと同量の酸化銅粉末を加えて調製したスラリーによる発熱体をDとした。なお、発熱40 体C, Dにおける触媒中の酸化銅の含有量はC, Dともに、10w t %とした。これらの発熱体について、メチルメルカプタン浄化試験を行い、触媒の初期性能を測定した。次に、発熱体に900℃、20時間熱処理を施した。その後、メチルメルカプタン浄化試験を再度行い、熱処理後の触媒性能と熱処理前の初期性能を比較した。結果を(表5)に示した。

【0038】 【表5】

発熱体および組成	メチルメルカプタン残存率(%)			
	熱処理前(初期性能)	無処理後		
<b>光集体</b> A				
<b>貴金属/アルミナ+月-ZSH-5</b> +	3 .	68		
シリカ				
光熱体B				
貴金属+アルミナ+	11	65		
H <b>-73H-</b> 5+シリカ				
貴金属+酸化網/アルミナ+	О П	0		
H-ZSH-5+シリカ				
<b>発熱体</b> D				
貴金属/アルミナ+酸化網+	2	21		
H-ZSM-5+シリカ	_			

【0039】(表5)から明らかなように、酸化銅を添加することにより耐熱性が著しく向上した。また、酸化銅の添加方法によっても耐熱性に差が生じることがわかる。すなわち、酸化銅を粉末としてスラリーに加える調製法よりも、硝酸銅溶液をアルミナに貴金属溶液とともに含浸、熱分解する方法の方が耐熱性が高い。

【0040】さらに、(表5)から、触媒の吸着性能の耐熱性向上は貴金属、アルミナ、H-ZSM-5、シリカの4成分に酸化銅を加えることによってはじめて達成 30 されるものであることがわかる。貴金属のみを担持したアルミナや酸化銅のみを担持したアルミナでは耐熱性には効果がなく、貴金属と酸化銅の2成分を同時にアルミナに担持させることによってはじめて耐熱性に効果を発揮する。

【0041】〈実施例6〉実施例1で調製したスラリーにおいて、スラリー中のコロイダルシリカを、最終固形分中に含まれる無機パインダーの量が同じになるように、種々の無機パインダーに置き換えたスラリーを調製し、実施例1と同様の発熱体を調製した。これらの触媒 40被覆層の膜硬度について調べるために、JISG-3320の鉛筆硬度試験を行った。また、それぞれの発熱体についてスチレン浄化試験を実施例1の要領で行った。結果を(表6)に示した。

[0042] 【表6】

パインダー	鉛維硬度	スチレン残存率(%)
コロイダルシリカ	4 B	21
微粒子シリカ	5 B	23
水酸化アルミニウム	6 B	23
ベントナイト	68以下	36
Liシリケート	3Н	79
角膜アルミニウム	8н	83
水ガラス	8н	85

【0043】(表6)に示すように、アルミナゾルやベントナイトを用いると結合力が弱く被覆層硬度は向上するものの多孔質な被覆層ができず、触媒活性が低下した。これらに対し、無機パインダーとしてコロイダルシリカを用いると、触媒活性を低下させること無く強固な被覆層を形成することができ、最も望ましい。

【0044】さらに、基材と触媒被膜の密着性を調べるために以下の検討を行った。幅100mm×90mm,厚さ1mmの石英板、鉄板、アルミニウム板、ステンレス板をそれぞれ脱脂洗浄した。これらの基材の片面に実施例1のスラリーを塗布し、400℃にて焼成し重量

50 1.0gの被膜を調製した。

【0045】これらについて400℃で加熱しすぐに室

\*【0046】 【表7】

温の水中に落下させる水中急冷試験を5回繰り返し、被膜の剥離の有無を調べた。結果を(表7)に示した。

 基材の材質
 被膜の剥離状況 (水中急冷試験)

 石英板
 剥離無し

 鉄板
 4回目で細かいひび有り

 ステンレス板
 4回目で細かいひび有り

 アルミニウム板
 3回目で大部分が剥離

【0047】以上のように、密着性の面で、石英が最も 優れており、アルミニウムのように熱膨張の著しいもの に関しては密着性は低いものとなった。このように、石 20 英や比較的熱膨張の少ない金属を基材に選ぶことにより 触媒被膜と基材の密着性を向上させることができる。

#### [0048]

【発明の効果】以上のように本発明の脱臭体を用いることにより、プラスチック材などから発生するスチレンやエチルベンゼンなどの中性臭気の脱臭性能を向上させることができる。また、電気抵抗体もしくは電気抵抗体を内蔵した基材の外表面に無機パインダーを用いて被膜と

して脱臭体を形成することにより、耐熱衝撃性に優れた 脱臭体を得ることができる。

12

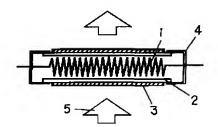
### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いた発熱体の実施例の構成を示す図 【符号の説明】

- 1 ニクロム線
- 2 石英管
- 3 触媒被膜
- 4 碍子
- 5 空気流

#### 【図1】

- 1 ニクロム線
- 2 石英管
- 3 触媒被覆層
- 4 碍子
- 5 空気流



### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FI				技術表示箇所
B01D	53/34	ZAB						
	53/81	ZAB						
	53/38							
	53/74							
B 0 1 J	29/40	ZAB A	1					
H05B	3/44		0380-3K					
				B 0 1 D	53/34	116	Н	
					53/36		K	
							D	
							G	

## (72)発明者 脇田 英延

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内